



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ Offenlegungsschrift
⑩ DE 196 21 741 A 1

⑤1 Int. Cl.⁶:
B 01 D 15/08
G 01 N 30/02
C 08 G 73/06
C 08 G 73/02

②1 Aktenzeichen: 196 21 741.5
②2 Anmeldetag: 30. 5. 96
④3 Offenlegungstag: 4. 12. 97

DE 196 21 741 A 1

⑦1 Anmelder:
Fraunhofer-Gesellschaft zur Förderung der
angewandten Forschung e.V., 80636 München, DE

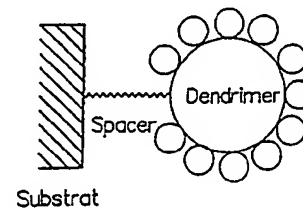
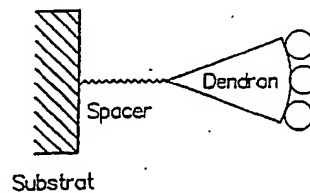
⑦2 Erfinder:
Neumann-Rodekirch, Jens, Dipl.-Chem., 10409
Berlin, DE; Bauer, Jörg, Dr.sc.nat., 15754 Senzig, DE;
Bauer, Monika, Prof. Dr., 15754 Senzig, DE

⑤6 Entgegenhaltungen:
DE 43 34 351 A1

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤4 Stationäre Phase für die Chromatographie

⑤7 Die Erfindung betrifft eine stationäre Phase für die
Chromatographie, die über chemisch gebundene Dendri-
mere und/oder Dendrone modifiziert ist, sowie ein Verfahren
zur Herstellung einer solchen stationären Phase.



DE 196 21 741 A 1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft eine stationäre Phase für die Chromatographie, insbesondere für die Flüssigkeitschromatographie, die eine chemische Modifizierung aufweist, sowie ein Verfahren zur Herstellung einer solchen modifizierten stationären Phase.

Als stationäre Phasen in der Flüssigkeitschromatographie werden vor allem verschiedene Polymere, Aluminiumoxide (Al_2O_3), Kieselgele (SiO_2) und insbesondere auch modifizierte Kieselgele eingesetzt, die auf die Einsatzgebiete abgestimmte Formen, Größenverteilungen der Teilchen und Porositäten aufweisen. Die modifizierten Kieselgele werden dabei durch Umsetzung der freien Si—OH-Gruppen mit geeigneten substituieren Mono-, Di- bzw. Trichlorsilanen hergestellt, wobei die entstandene stationäre Schicht chemisch an das Kieselgel gebunden ist und somit nicht ausgewaschen werden kann. Weiterhin gibt es auch Phasen, die durch Zugabe geeigneter Verbindungen zur mobilen Phase reversibel modifiziert werden können (dynamische Modifizierung).

Bei der chemischen Modifizierung der Kieselgele ist die erreichbare Dichte an funktionellen Gruppen limitiert durch die Zahl der freien Si—OH-Gruppen, durchschnittlich 4,8 pro nm^2 , wobei aufgrund des Platzbedarfs der angreifenden Reagenzien diese nicht einmal vollständig umgesetzt werden können. Ziel der Erfindung ist es deshalb, eine stationäre Phase so zu modifizieren, daß sie über eine möglichst große Anzahl von das Trennverhalten beeinflussenden funktionellen Gruppen und/oder eine möglichst große stationäre Schicht verfügt und somit verbesserte Trenneigenschaften erhält.

Dieses Ziel wird dadurch erreicht, daß die stationäre Phase durch chemisch gebundene Dendrimere oder Dendrone modifiziert wird.

Die chemische Bindung der Dendrimere oder Dendrone, die einzelne Dendrimer-Äste darstellen, verhindert dabei das "Auswaschen" oder "Ausbluten" des Modifizierungsmittels.

Dendrimere sind dreidimensionale, hochgeordnete Oligomere oder Verbindungen, die im Gegensatz zu normalen Polymeren keine breite Molmassenverteilung aufweisen, und in ihrer Außensphäre über eine große Zahl funktioneller Gruppen verfügen. Dendrimere bestehen aus einem Kern einer vorgegebenen Funktionalität, der eine der Funktionalität entsprechenden Zahl von Dendronen gebunden aufweist. Die Dendrone bestehen ihrerseits aus sich in der Regel nach außen verzweigenden Wiederholungseinheiten definierten Aufbaus und definierter Abfolge.

Für Dendrimere gibt es bislang eine Reihe von Anwendungsvorschlägen auf verschiedenen Gebieten, darunter auch auf dem Gebiet der Chromatographie. Hier ist aber bisher lediglich der Einsatz als Bestandteil der mobilen Phase in der elektrokinetischen Chromatographie beschrieben worden:

Patent JP 05 322 849 A2 (Chem. Abstracts 120: 314962);

Tanaka; T. Tanigawa; K. Hosoya; K. Kimata; T. Araki und S. Terabe, Chem. Lett., (1992), 959—962;

G.H.M. Muijselaar; H.A. Claessens und C.A. Cramers, J. High Resolut. Chromatogr., 18 (1995), 121—123;

Castagnola; L. Cassiano; A. Lupi; I. Messana; M. Patamia; R. Rabino; D.V. Rossetti und B. Giardina, J. Chromatogr., A, 694 (1995), 463—469;

A. Kuzdzal; C.A. Monnig; G.R. Newkome und C.N. Morefield, J. Chem. Soc., Chem. Commun., (1994) 2139—2140.

Die Synthese von Dendrimeren kann nach der divergenten oder konvergenten Methode vorgenommen werden. Bei der divergenten Synthese geht man von einem di- oder polyfunktionellen Kern aus. Durch sich wiederholende Synthesesequenzen werden anschließend die einzelnen Generationen sukzessive an den Kern bzw. an die funktionellen Gruppen der Vorgängergeneration angekoppelt. Der Aufbau der Dendrone erfolgt dabei vom Kern ausgehend nach außen.

Bei der konvergenten Methode beginnt die Synthese mit der äußeren Schale oder Generation. Die einzelnen Bausteine werden in einer entsprechenden Reaktionsfolge mit den Verzweigungsstellen der nächsten inneren Generation verbunden. Das erhaltende Produkt wird wiederum mit den Verzweigungselementen der nächsten Generation gekoppelt und diese Zyklen werden solange wiederholt, bis die gewünschte Generationenzahl erreicht ist. Zuletzt werden die so erhaltenden Dendrone an einen Kern gebunden. Als Kern, an die Dendrone oder Dendrimer-Äste gebunden werden, kommen dabei mono-, di- oder polyfunktionelle Moleküle in Frage.

Zur Synthese wird insbesondere auch auf die ältere Anmeldung P 195 28 882.3 und die darin genannte Literatur verwiesen.

Schematisch kann man eine modifizierte Dendrimer- bzw. Dendron-Phase darstellen, wie in Fig. 1 wiedergegeben. Dabei hängt die Zahl a der in der Außensphäre vorhandenen funktionellen Gruppen — unter Annahme eines idealen Aufbaus — von der Zahl der Generationen n , beginnend mit $n = 1$, von der Funktionalität der Verzweigungseinheit f und der Funktionalität m ab. Das einzelne Dendron läßt sich nach der Formel berechnen:

$$a = f^n$$

und für das Dendrimer nach

$$a = m^n - 1.$$

Neben der Wechselwirkung des Soluten mit den in hoher Zahl vorhandenen funktionellen Gruppen werden die Trenneigenschaften der stationären Phase auch durch Wechselwirkung mit den Bestandteilen des Dendrimer- bzw. Dendron-Inneren beeinflusst. Zusätzlich können die Trenneigenschaften noch durch die Abschirmung nicht umgesetzter Ankergruppen der stationären Phase, etwa der Si—OH-Gruppen des Kieselgels, als Folge des Raumbedarfs der Dendrimer- bzw. Dendrone-Einheiten verändert werden.

Die erfindungsgemäß modifizierten stationären Phasen für die Chromatographie enthalten chemisch gebundene Dendrimere oder Dendrone. Vorzugsweise handelt es sich dabei um Dendrimere oder Dendrone auf Basis

von Triazingruppen, insbesondere um solche, die man als Poly(melamin)dendrimere oder -dendrone bezeichnen kann. Diese Poly(melamin)dendrimere beruhen auf substituierten 1,3,5-Triazinen, die über die Positionen 2, 4 und 6 über und Spacergruppen zu Dendrimern bzw. Dendronen verbunden sind und in ihrer äußeren Sphäre geeignet funktionalisiert sind. Geeignete Spacergruppen sind insbesondere von Diaminen der Formel $H_2N-R-NH_2$ abgeleitete Gruppen, in denen R ein beliebiger zweiwertiger Kohlenwasserstoffrest mit bis zu 20 C-Atomen ist.

In ihrer äußeren Sphäre sind die Dendrimere oder Dendrone durch geeignete Gruppen funktionalisiert, insbesondere durch OR^1 , Y oder NR^2R^3 , wobei R^1 H, ggf. substituiertes Alkyl mit 1 bis 20 C-Atomen oder ggf. substituiertes Aryl mit bis zu 10 C-Atomen bedeutet, Y Halogen bedeutet und R^2 und R^3 , die gleich oder verschieden sein können, H, ggf. substituiertes Alkyl mit 1 bis 20 C-Atomen, ggf. substituiertes Cycloalkyl mit 3 bis 6 C-Atomen, ggf. substituiertes Aryl mit 6 bis 10 C-Atomen oder ggf. substituiertes Aralkyl mit bis zu 10 C-Atomen bedeutet. Je nach Zahl der Generationen des Dendrimers oder Dendrons ergibt sich eine Vervielfältigung der an der eigentlichen stationären Phase zur Verfügung stehenden funktionalisierbaren Stellen.

Wie vorstehend festgestellt, können die Gruppen R^1 , R^2 und/oder R^3 weiter substituiert sein, insbesondere durch OH, OR^1 , NH_2 , CN oder $COOR^1$, wobei R^1 die vorstehend angegebene Bedeutung hat.

Als stationäre Phase, die besonders gut für die Modifizierung über Dendrimere oder Dendrone geeignet ist, sei hier Kieselgel genannt, wobei insbesondere ein mit $-NH_2$ funktionalisiertes Kieselgel für die Anwendung der Poly(melamin)dendrimere und -dendrone geeignet ist. Die Dendrimer- bzw. Dendron-Einheit kann aus einer Generation bestehen, sollte zweckmäßigerweise wenigstens zwei Generationen aufweisen, um zu einer genügend hohen Funktionalisierung zu kommen, wobei die Zahl der Generationen naturgemäß auch die Funktionalität der Dendrimerbausteine berücksichtigt.

Die erfindungsgemäß funktionalisierten und modifizierten stationären Phasen eignen sich besonders für die Flüssigkeitschromatographie. Genannt seien hier die Dünnschichtchromatographie und die Hochleistungs-Flüssigkeitschromatographie (HPLC).

Die erfindungsgemäße Modifizierung erlaubt es, stationäre Phasen speziell auf ihren Einsatz in der Normal-, Umkehrphasen-, Ionen-, Ionenaustausch-, Ionenpaar-, Chiralen- oder Affinitäts-Chromatographie zu gestalten.

Für die erfindungsgemäße Modifizierung der stationären Phase bieten sich zwei Vorgehensweisen an.

Zum einen wäre dies der Aufbau des Dendrimers/Dendrons nach der vorstehend beschriebenen divergenten oder konvergenten Synthesemethode und die anschließende Kopplung des fertigen Dendrimers oder Dendrons an die stationäre Phase, wobei die Kopplung von Dendronen an ein polymeres Rückrad an für sich bekannt ist, siehe beispielsweise US 4 871 779 A oder US 85-812479, siehe Chem. Abstracts CA 113 (4) 25071p.

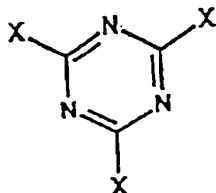
Zum anderen wäre dies die Umsetzung der stationären Phase mit Bausteinen, die die Verzweigungseinheit enthalten und nachfolgende Aufbau des Dendrons ausgehend von dieser Verzweigungseinheit. Diese Syntheseweise entspricht weitgehend der "Festphase-Synthese" von Dendronen an einem Substrat, beispielsweise einem Merrifield-Harz, wobei aber erfindungsgemäß das synthetisierte Dendron nicht vom Substrat abgelöst wird und noch ein Funktionalisierungsschritt angeschlossen wird.

Die Produkte, die man nach diesen Vorgehensweisen erhält, können nachfolgend durch geeignete Umsetzungen in ihrer und äußeren Funktionalität verändert werden.

Erfindungsgemäß werden die modifizierten stationären Phasen dadurch hergestellt, daß ein Dendrimer oder Dendron chemisch an ein funktionalisiertes Substrat gekuppelt wird. Dabei kann das Dendrimer oder Dendron nach bekannter divergenter oder konvergenter Verfahrensweise hergestellt sein und an das Substrat gekuppelt werden, oder auch schrittweise am Substrat selbst aufgebaut werden. Für den Fall, daß die Bausteine des Dendrimers oder Dendrons die gewünschte Funktionalität noch nicht aufweisen, kann die äußere Phase mit der gewünschten chemischen Funktion modifiziert werden.

Besonders bevorzugt ist eine Verfahrensweise, die man auf der gepackten Säule ("on-column") durchführt, jedoch kann die Synthese in jedem geeigneten Reaktionsgefäß mit anschließendem Packen der Säule oder Beschichten der Platte vorgenommen werden.

Ein besonders geeignetes Verfahren zur Herstellung einer mit Dendronen modifizierten stationären Phase für die Chromatographie ist dadurch gekennzeichnet, daß ein Substrat mit freien NH_2 -Gruppen, insbesondere ein NH_2 -modifiziertes Kieselgel, mit einem Cyanursäurederivat der allgemeinen Formel



umgesetzt wird und anschließend mit einem polyfunktionellen Amin der Formel



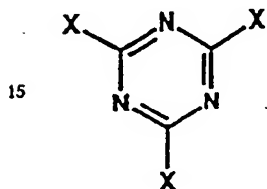
wobei die Reaktionssequenz entsprechend der Zahl der gewünschten Generationen wiederholt werden kann und X für Halogen oder unsubstituiertes oder substituiertes Alkoxy mit bis 20 C-Atomen oder Aryloxy mit bis zu 10 C-Atomen steht, und R ein zweiwertiger Alkylrest mit bis zu 20 C-Atomen, Cycloalkylrest mit bis zu 20

C-Atomen oder Arylenrest mit bis zu 15 C-Atomen ist.

Um zu einer anderen Funktionalität in der äußeren Sphäre zu kommen, können im Anschluß an den Aufbau des Dendrons nicht umgesetzte Gruppen X des Cyanursäurederivats durch Reaktion mit einem Amin der Formel NHR^2R^3 umgesetzt werden, wobei R^2 und R^3 die oben angegebene Bedeutung haben.

5 Besonders zweckmäßig ist es, das vorstehend genannte Verfahren schrittweise, unter Aufbau der einzelnen Generationen nacheinander, auf der gepackten Chromatographiesäule durchzuführen.

Bei der Modifizierung stationärer Phasen mit dendritischen Poly(melamin)einheiten geht man von Materialien mit freien Amin-Gruppen aus. Dies können beispielsweise Amin-modifizierte Kieselgele sein, aber auch beliebige Harze mit freien Amin-Gruppen. Im ersten Schritt werden diese Amin-Gruppen mit der Trazinverbindung der Formel



20 umgesetzt, worin X für ein Halogen oder einen unsubstituierten oder substituierten Alkoholat- oder Phenolat-Rest steht. Im nächsten Schritt werden die verbliebenen Substituenten X mit Diaminen der Formel $\text{H}_2\text{N-R-NH}_2$ umgesetzt. Dabei ist es möglich, eine der NH_2 -Gruppen zu schützen, jedoch kann hierauf auch verzichtet werden, da es auf einen absoluten idealen Aufbau dendritischer Strukturen für den durch die Erfindung erstrebten Effekt nicht ankommt. Zudem enthält das Substrat NH_2 -Gruppen im Überschuß.

25 Durch Wiederholung dieser beiden Schritte werden die nächsten Generationen aufgebaut. Nach dem Erreichen der gewünschten Generationenzahl, im allgemeinen 2 bis 6, können die in der Außensphäre verbliebenen Substituenten X mit einem Amin der Formel NHR^2R^3 umgesetzt werden, worin R^2 und R^3 unabhängig voneinander H oder einen Alkyl-, Cycloalkyl- oder aromatischen Rest bedeuten, der ggf. substituiert sein kann, insbesondere durch OH, NH_2 , CN, COOH oder COOR¹. Durch die Wahl entsprechender Gruppen für R^2 und R^3 kann die Außensphäre nach Wunsch und analog zu bekannten Phasen auf Basis von beispielsweise Kieselgel gestaltet werden, wobei aber die Zahl der funktionellen Gruppen stark erhöht ist. Eine Modifizierung mit chiralen Aminen oder aminhaltigen Liganden (Effektoren) ist ebenfalls möglich, so daß man Phasen für die chirale Chromatographie bzw. für die Affinitätschromatographie erhält.

35 Naturgemäß ist es ebenfalls möglich, zunächst Dendrimere bzw. Dendrone nach der divergenten oder konvergenten Methode aufzubauen und anschließend über die funktionellen Gruppen, sei es in der Außensphäre oder am Kern, an das Substrat anzukoppeln. Auch in diesem Fall kann das fertige Dendrimer oder Dendron auf einer schon gepackten Säule reaktiv angebunden werden.

40 Alle Reaktionsschritte werden bei für solche Reaktionen üblichen Bedingungen durchgeführt, wobei die Temperaturen bei Raumtemperatur oder höheren Temperaturen liegen, insbesondere bei 20 bis 80°C, bis hinab zu -20°C. Die Reaktanden werden vorzugsweise gelöst in einem geeignetem Lösungsmittel eingesetzt, jedoch sind auch Reaktionen in Substanz oder in der Schmelze, bei bis zu 200°C, möglich. Im Falle, daß X für Halogen steht, ist es erforderlich, eine Base zum Abfangen des entstehenden Halogenwasserstoffs zuzusetzen, beispielsweise Pyridin, Alkali- oder Erdalkalicarbonat, -hydrogencarbonate oder -hydroxide oder auch ein Trialkylamin.

45 Die Erfindung wird durch die nachstehenden Ausführungsbeispiele näher erläutert.

Ausführungsbeispiele

50 Ausgegangen wurde von einer kommerziell erhältlichen 250 mm × 4 mm HPLC-Säule mit Nucleosil 100 - NH_2 5 µm als Füllung. Laut Herstellerangabe beträgt die Säulenfüllung ca. 2,5 g. Bei einer spezifischen Oberfläche von 350 m² und 2,5 µmol- NH_2 -Gruppen/m² ergibt sich für die HPLC-Säule ein Gehalt 2188 µmol NH_2 -Gruppen.

1) Umsetzung mit Tris-phenoxy-triazin

55 Mittels einer HPLC-Pumpe wird bei Raumtemperatur eine Lösung von Tris-phenoxy-triazin in THF (c = 6,8 g/L) im Kreislauf durch die Säule gepumpt. Das Fortschreiten der Umsetzung wurde durch Messen des Gehaltes an freigesetztem Phenol verfolgt. Nach 15 Tagen war die Phenol-Entwicklung beendet und die Säule wurde wie unten beschrieben charakterisiert.

60

2) Umsetzung mit 1,6-Diaminohexan

65 Mittels einer HPLC-Pumpe wird bei Raumtemperatur eine Lösung von 1,6-Diaminohexan in THF (c = 58,1 g/L) im Kreislauf durch die Säule gepumpt. Das Fortschreiten der Umsetzung wurde durch Messen des Gehaltes an freigesetztem Phenol verfolgt. Nach 15 Tagen war die Phenol-Entwicklung beendet und die Säule wurde wie unten beschrieben charakterisiert.

3) Umsetzung mit Tris-phenoxy-triazin

Mittels einer HPLC-Pumpe wird bei Raumtemperatur eine Lösung von Tris-phenoxy-triazin in THF ($c = 6,8 \text{ g/L}$) im Kreislauf durch die Säule gepumpt. Das Fortschreiten der Umsetzung wurde durch Messen des Gehaltes an freigesetztem Phenol verfolgt. Nach 17 Tagen war die Phenol-Entwicklung beendet und die Säule wurde wie unten beschrieben charakterisiert. 5

4) Umsetzung mit 1,6-Diaminohexan

Mittels einer HPLC-Pumpe wird eine Lösung von 1,6-Diaminohexan in THF ($c = 58,1 \text{ g/L}$) im Kreislauf durch die auf 60°C temperierte Säule gepumpt. Das Fortschreiten der Umsetzung wurde durch Messen des Gehaltes an freigesetztem Phenol verfolgt. Nach 3 Tagen war die Phenol-Entwicklung beendet und die Säule wurde wie unten beschrieben charakterisiert. 10

Charakterisierung der unmodifizierten und der verschieden modifizierten

15

Vor der Charakterisierung wurde die Säule jeweils mit 100 mL THF, 100 mL Wasser und wieder mit 100 mL THF gespült.

Die Charakterisierung der stationären Phase wurde jeweils mit reinem Heptan (an der Luft mit Wasser gesättigt) bei einem Fluß von $0,5 \text{ mL/min}$ durchgeführt. Dabei wurde die Säule auf 30°C temperiert. 20

k' -Werte der NH_2 -modifizierten Säulen:

Probensubstanz	unmodifizierte Säule	1.Generation	2.Generation	25
Benzol	0,1567	0,0779	0,3236	
Nitrobenzol	1,8421	1,0660	2,4972	30
2,6-Di-tert. Butylphenol	0,5019	0,2443	0,6062	
Benzoesäureethylester	1,8874	0,8637	2,1053	35

Bodenzahl-Werte der NH_2 -modifizierten Säulen:

Probensubstanz	unmodifizierte Säule	1.Generation	2.Generation	40
Benzol	5493	4595	4089	
Nitrobenzol	11248	5650	4529	45
2,6-Di-tert. Butylphenol	1254	3915	3461	
Benzoesäureethylester	5419	6931	3826	50

k' -Werte der OPhenyl-modifizierten Säulen:

Probensubstanz	1.Generation	2.Generation	55
Benzol	0,1767	0,0876	
Nitrobenzol	2,6628	1,2011	
2,6-Di-tert. Butylphenol	0,4359	0,2443	60

65

theoretische Bodenzahl der Ophenyl-modifizierten Säulen:

	Probensubstanz	1.Generation	2.Generation
5	Benzol	2838	3030
	Nitrobenzol	4774	5137
	2,6-Di-tert. Butylphenol	2934	2858

10

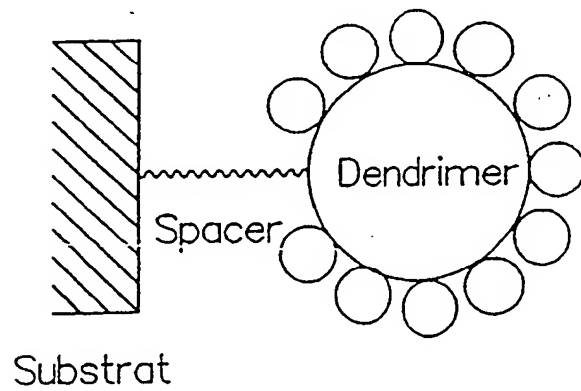
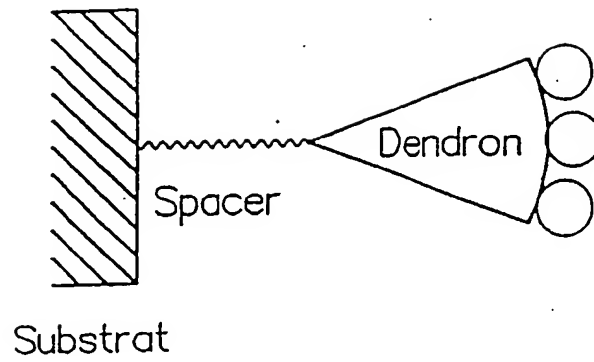
Patentansprüche

1. Stationäre Phase für die Chromatographie, gekennzeichnet durch eine Modifizierung mit chemisch gebundenen Dendrimern oder Dendronen.
2. Stationäre Phase nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie eine Modifizierung auf Basis von Triazingruppen aufweist.
3. Stationäre Phase nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß sie eine Modifizierung mit Poly(melamin)dendrimern oder -dendronen aufweist.
4. Stationäre Phase nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die äußere Sphäre der Dendrimere oder Dendrone durch die Gruppen OR^1 , Y oder NR^2R^3 funktionalisiert ist, wobei R^1 H, ggf. substituiertes Alkyl mit 1 bis 20 C-Atomen, oder ggf. substituiertes Aryl mit bis zu 10 C-Atomen, ist, Y Halogen ist und R^2 und R^3 , die gleich oder verschieden sein können, H, ggf. substituiertes Alkyl mit 1 bis 20 C-Atomen, ggf. substituiertes Cycloalkyl mit 3 bis 6 C-Atomen, ggf. substituiertes Aryl mit 6 bis 10 C-Atomen, oder ggf. substituiertes Arakyl mit bis zu 10 C-Atomen ist.
5. Stationäre Phase nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Gruppen R^2 und/oder R^3 durch OH, OR^1 , NH_2 , CN oder $COOR^1$ substituiert sind, wobei R^1 die oben angegebene Bedeutung hat.
6. Stationäre Phase nach einem der vorstehenden Ansprüche auf Basis von funktionalisiertem Kieselgel.
7. Stationäre Phase nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Kieselgel mit $-NH_2$ funktionalisiert ist.
8. Stationäre Phase nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Dendrimer oder Dendron wenigstens zwei Generationen aufweist.
9. Verfahren zur Herstellung einer stationären Phase nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß ein Dendrimer oder Dendron chemisch an ein funktionalisiertes Substrat gekuppelt wird.
10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß das Dendrimer oder Dendron nach divergenter oder konvergenter Verfahrensweise hergestellt wird und an das Substrat gekuppelt wird.
11. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß das Dendrimer oder Dendron schrittweise am Substrat aufgebaut wird.
12. Verfahren nach einem der Ansprüche 9 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß die äußere Phase des Dendrimers oder Dendrons modifiziert wird.
13. Verfahren nach Anspruch 11 oder 12, dadurch gekennzeichnet, daß ein Substrat mit freien NH_2 -Gruppen mit einem Cyanursäurederivat der allgemeinen Formel umgesetzt wird und anschließend mit einem polyfunktionellen Amin der Formel
- 45 NH_2-R-NH_2
- wobei die Reaktionssequenz entsprechend der Zahl der gewünschten Generationen wiederholt werden kann und X für Halogen oder unsubstituiertes oder substituiertes Alkoxy mit bis zu 20 C-Atomen oder Aryloxy mit bis zu 10 C-Atomen steht und R ein Alkylrest mit bis zu 20 C-Atomen, Cycloalkylrest mit bis zu 20 C-Atomen oder Arylrest mit bis zu 15 C-Atomen ist.
14. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß nicht umgesetzte Gruppen X des Cyanursäurederivats durch Reaktion mit einem Amin der Formel NHR^2R^3 umgesetzt werden, wobei R^2 und R^3 , die gleich oder verschieden sein können, für H, ggf. substituiertes Alkyl mit 1 bis 20 C-Atomen, ggf. substituiertes Cycloalkyl mit 3 bis 6 C-Atomen, ggf. substituiertes Aryl mit 6 bis 10 C-Atomen oder ggf. substituiertes Arakyl mit bis zu 10 C-Atomen stehen.
15. Verfahren nach einem der Ansprüche 11, bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß die äußere Phase des Dendrimers oder Dendrons durch OH, NH_2 , CN oder COOH modifiziert ist.
16. Verfahren nach einem der Ansprüche 9 oder 15, dadurch gekennzeichnet, daß das Substrat NH_2 -modifiziertes Kieselgel ist.
17. Verfahren nach einem der Ansprüche 9 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktion auf der gepackten Chromatographiesäule stattfindet.
18. Verwendung der stationären Phase nach einem der Ansprüche 1 bis 8 für die Flüssigkeitschromatographie.

65

Hierzu 1 Seite(n) Zeichnungen

Fig.: 1



○
äußere
Funktionalitäten

- Leerseite -